

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-307831  
(P2002-307831A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002. 10. 23)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 4 1 M 5/26

識別記号

F I  
B 4 1 M 5/18

テームト(参考)  
E 2 H 0 2 6  
1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2001-117177(P2001-117177)

(22)出願日 平成13年4月16日(2001. 4. 16)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 佐藤 道彦

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 石井 康憲

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

Fターム(参考) 2H026 AA07 DD48 FF01 FF11

(54)【発明の名称】 感熱記録媒体

(57)【要約】

【課題】支持体上に、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性の顔色剤とを含有する、1層以上からなる感熱記録層を設けた感熱記録媒体において、熱転写記録時にも良好なインク受理性を有し、感熱記録時にもスティッキング、印字カス等を生じることなく記録できる感熱記録媒体を提供する。

【解決手段】感熱記録媒体のオーバーコート層にポリオレフィン系樹脂粒子を含有させることによって、熱転写記録時にも良好なインク受理性を有し、感熱記録時にもスティッキング、印字カス等を生じることなく記録できる感熱記録媒体を発明するに至った。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性の顔色剤を含有する、1層以上からなる感熱記録層を設けた感熱記録媒体において、該感熱記録層上にポリオレフィン系樹脂粒子を含有するオーバーコート層を設けることを特徴とする感熱記録媒体。

【請求項2】 該ポリオレフィン系樹脂粒子の平均粒径が1乃至20 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の感熱記録媒体。

【請求項3】 該ポリオレフィン系樹脂粒子が低密度ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録媒体。

【請求項4】 該ポリオレフィン系樹脂が酢酸ビニル系共重合樹脂であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録媒体。

【請求項5】 該ポリオレフィン系樹脂粒子のオーバーコート層中の固形分濃度が5乃至90重量%であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録媒体。

【請求項6】 該オーバーコート層の塗工量が3g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録媒体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、支持体上に感熱記録層と熱転写受理性のあるオーバーコート層を設けた感熱記録媒体に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 感熱記録媒体は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録成分から成る感熱記録層を設けたもので、サーマルヘッド（熱ヘッド）、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応して発色画像が得られるもので、特公昭43-4160号公報及び特公昭45-14039号公報などに開示されている。

【0003】 このような感熱記録媒体は、比較的簡単な装置で記録でき、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関のATMの利用明細書、各種レシートなど、財務関係の記録用紙にも感熱記録媒体が用いられるようになってきている。

【0004】 一方、基材上に熱溶解性のインクを塗布した感熱リボンの背面より、熱ヘッドで情報信号に応じた加熱を行いインクを熔融し、熔融したインクを記録媒体上に転写する熱転写記録方式も比較的簡単な装置を用いて行われる。熱転写記録方式は、色調の異なる複数のイ

ンクリボンを使用することにより、比較的容易に多色印字を行うことができる。その反面、複数のインクリボンを使用しなければならず、近年のコスト削減、廃棄物削減の流れから、インクリボンとその補充交換の必要のない感熱記録方式への需要が高まってきている。

【0005】 これら、感熱記録装置と熱転写記録装置は構造上の類似性から、しばしば同一装置を用いて行われており、現在のような記録方式の移行の過渡期においては、記録方式の違いを気にすることなく両方式に使用することができる感熱記録媒体が望まれている。

【0006】 それぞれの記録媒体に望まれる性質について簡単に記述すると、熱転写記録媒体では、サーマルヘッドにより押し付けられたインクリボン面と記録媒体が完全に密着し均一にインクを受理し、脱落しないように十分に結着する必要がある。そのため、インクのバインダー成分と十分な結着性を有するポリマーを支持体上に塗布したものが広く利用されている。一方、感熱記録媒体では加熱により発色する感熱記録層を支持体上に設けることが必要である。

【0007】 従って、これら2つの記録方式に対応した記録媒体は、支持体上に感熱記録層を設けその上に熱転写受理層を設けることが望ましい。この様な記録媒体を感熱記録媒体として使用した場合、熱転写インク受理性の高いポリマー等の素材を使用しているため、スティッキング、印字カス等を生じ易く、これらを改良防止するために顔料や滑剤等の併用が必要となる。一方、顔料や滑剤の併用は表面の平滑性やインクとの結着性を低下させることとなり、熱転写記録媒体としては好ましくない。従って、未だ2つの記録方式を十分満足できる記録媒体がないのが実状である。

##### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、支持体上に、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性の顔色剤を含有する、少なくとも1層以上からなる感熱記録層を設けた感熱記録媒体において、熱転写記録時にも良好なインク受理性を有し、感熱記録時にもスティッキング、印字カス等を生じることなく記録できる感熱記録媒体を提供することにある。

##### 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究を行なった結果、感熱記録媒体のオーバーコート層にポリオレフィン系樹脂粒子を含有させることによって、熱転写記録時にも良好なインク受理性を有し、感熱記録時にもスティッキング、印字カス等を生じることなく記録できる多色感熱記録媒体を発明するに至った。

##### 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の感熱記録媒体は、支持体上に電子供与性の通常無色または淡色の染料前駆体と、該染料前駆体を加熱時発色させる電子受容性の顔色剤と

**[0011]** 赤系色染料前駆体としては、3，3-ビス（1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル）テトラクロロフタリド、3，3-ビス（1-n-ブチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1-n-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1-n-ヘキシル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1-メチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1-プロピル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、ローダミンB-アニリノラクタム、ローダミンB-（o-クロロアニリノ）ラクタム、ローダミンB-（p-ニトロアニリノ）ラクタム、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロ-8-ベンジルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6，7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6，8-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（N-アセチル-N-メチル）アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルエトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-メチルフениルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7，8-ベンゾフルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ [a] フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ [c] フルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-（N-エチル-p-トルイジノ）-7-メチルフルオラン、3-（N-エチル-N-イソアミル）アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-（N-エチル-N-イソアミル）アミノ-7，8-ベンゾフルオラン、3-（N-エチル-N-イソアミル）アミノ-7-メチルフルオラン、3-（N-エチル-N-n-オクチル）アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-（N-エチル-N-n-オクチル）アミノ-7，8-ベンゾフルオラン、3-（N-エチル-N-n-オク

ル) アミノ-7-メチルフルオラン、3-(N-エチル-N-n-オクチル) アミノ-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-4-メチルフェニル) アミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-(N-エチル-N-4-メチルフェニル) アミノ-7-メチルフルオラン、3-(N-イソペンチル-N-エチル) アミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-(N-エトキシエチル-N-エチル) アミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-(N-エトキシエチル-N-エチル) アミノ-7-クロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジアリルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-ジアリルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ピロリジルアミノ-7-メチルフルオラン、3-エチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-ベンゾ [a] フルオラン、3-N-エチル-N-イソアミルアミノ-ベンゾ [a] フルオラン、3-N-エチル-N-p-メチルフェニルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン、3, 6-ビス (ジエチルアミノフルオラン) -γ-(4'-ニトロ) アニリノラクタム。

【0012】黄系色染料前駆体としては、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロフルオラン、2, 6-ジフェニル-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-ピリジン、2, 2-ビス(4-(2-(4-ジエチルアミノフェニル)キナゾリル)オキシフェニル)プロパン、4-クロロ-N-(4-(N-(4-メチルベンジル)-N-メチルアミノ)ベンジリデン)アニリン、1-(2-キノリル)-2-(3-メトキシ-4-ドデシルオキシフェニル)エテン、1-(4-n-ドデシルオキシ-3-メトキシフェニル)-2-(2-キノリル)エチレン。

**【0013】**青色系染料前駆体としては、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(4-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-アミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-メチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-エチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)



エニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 -  
 メトキシインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ  
 - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、  
 3 - (1 - エチル - 2 - エトキシインドール - 3 - イ  
 ル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニ  
 ル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - フェ  
 ニルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4  
 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 -  
 (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3  
 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7  
 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインド  
 ール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチル  
 アミノフェニル) - 4、7 - ジアザフタリド、3 - (1  
 - エチル - 4、5、6、7 - テトラクロロ - 2 - メチル  
 インドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジ  
 エチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1  
 - エチル - 4 - ニトロ - 2 - メチルインドール - 3 - イ  
 ル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニ  
 ル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 4 - メト  
 キシ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 -  
 エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフ  
 タリド、3 - (1 - エチル - 4 - メチルアミノ - 2 - メ  
 チルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4  
 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 -  
 (1 - エチル - 4 - メチル - 2 - メチルインドール - 3  
 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフ  
 エニル) - 4 - アザフタリド、3 - (2 - メチルインド  
 ール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチル  
 アミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - クロ  
 ロ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エ  
 トキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタ  
 リド、3 - (1 - プロモ - 2 - メチルインドール - 3 - イ  
 ル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェ  
 ニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - メチル - 2 - メ  
 チルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4  
 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 -  
 (1 - メチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3  
 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7  
 - アザフタリド、3 - (1 - プロピル - 2 - メチルイン  
 ドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチ  
 ルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - ブ  
 チル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 -  
 エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフ  
 タリド、3 - (1 - ブチル - 2 - インドール - 3 - イ  
 ル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニ  
 ル) - 7 - アザフタリド、3 - (1 - ペンチル - 2 - メ  
 チルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4  
 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 -  
 (1 - ヘキシル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) -  
 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) -

4 - アザフタリド、3 - (1 - ヘキシル - 2 - メチルイ  
 ンドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエ  
 チルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、3 - (1 -  
 オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 -  
 (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 -  
 アザフタリド、3 - (1 - オクチル - 2 - メチルインド  
 ール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチル  
 アミノフェニル) - 7 - アザフタリド、3 - (1 - オク  
 チル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 -  
 エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4、7 - ジ  
 アザフタリド、3 - (1 - ノニル - 2 - メチルインド  
 ール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルア  
 ミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - メトキ  
 シ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エ  
 トキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタ  
 リド、3 - (1 - エトキシ - 2 - メチルインドール - 3  
 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフ  
 エニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - フェニル - 2  
 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ  
 - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、  
 3 - (1 - ペンチル - 2 - メチルインドール - 3 - イ  
 ル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニ  
 ル) - 7 - アザフタリド、3 - (1 - ヘプチル - 2 - メ  
 チルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4  
 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、3 -  
 (1 - ノニル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3  
 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7  
 - アザフタリド、3、3 - ビス (p - ジメチルアミノフ  
 エニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジ  
 メチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 3 - (4 - ジメ  
 チルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、  
 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)  
 - 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - n - ヘキシルオキシ  
 フェニル) - 4 - アザフタリド。

【0014】緑系色染料前駆体としては、3 - (N - エ  
 チル - N - n - ヘキシル) アミノ - 7 - アニリノフルオ  
 ラン、3 - (N - エチル - N - p - トリル) アミノ - 7  
 - (N - フェニル - N - メチル) アミノフルオラン、3  
 - (N - エチル - N - n - プロピル) アミノ - 7 - ジベ  
 ンジルアミノフルオラン、3 - (N - エチル - N - n -  
 プロピル) アミノ - 6 - クロロ - 7 - ジベンジルアミノ  
 フルオラン、3 - (N - エチル - N - 4 - メチルフェニ  
 ル) アミノ - 7 - (N - メチル - N - フェニル) アミノ  
 フルオラン、3 - (N - エチル - 4 - メチルフェニル)  
 アミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、3 - (N -  
 エチル - 4 - メチルフェニル) アミノ - 6 - メチル - 7  
 - ジベンジルアミノフルオラン、3 - (N - エチル - 4  
 - メチルフェニル) アミノ - 6 - メチル - 7 - (N - メ  
 チル - ベンジル) アミノフルオラン、3 - (N - メチル  
 - N - n - ヘキシル) アミノ - 7 - アニリノフルオラ

ン、3-(N-プロピル-N-n-ヘキシル)アミノ-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシ-N-n-ヘキシル)アミノ-7-アニリノフルオラン、3-(N-n-ペンチル-N-アリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-n-ペンチル-N-アリル)アミノ-7-アニリノフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(2-フルオロアニリノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-(2-クロロベンジルアニリノ)フルオラン、3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(N-シクロヘキシル-N-ベンジルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2-エトキシアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(4-エトキシアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-エチルエトキシ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-クロルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-メチルフェニルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(N-シクロヘキシル-N-ベンジルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3-トリフルオロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-エトキシアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-エトキシアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロベンジルアニリノ)

フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-クロロ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2-フルオロアニリノ)フルオラン、3-[p-(p-アニリノアニリノ)アニリノ]-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-アニリノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-アニリノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-(7-シクロヘキシルアニリノ)フルオラン、3-ジベンジルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジベンジルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジベンジルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン。

【0015】黒系色染料前駆体としては、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-カルボメトキシフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-シクロペンチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-メチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-p-ブチルフェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、2-フェニルアミノ-3-メチ

ル-6-(N-エチル-N-p-トルイル)アミノ-フルオランなどがある。

【0016】次に、上述した染料前駆体と反応して発色する電子受容性の顔色剤としては、例えば下記に示すようなものが挙げられる。

【0017】4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンゼンスルホニルオキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシアセトフェノン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ジ-[2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 3-ジ-[2-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 4-ジ-[2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4, 4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、N, N'-ジフェニルチオ尿素、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェニルスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタン、N-(4-メチルフェニルスルホニル)-N'-フェニル尿素、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド、サリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3, 5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸、4-[2'-(4-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、3-(オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸あるいはこれらサリチル酸誘導体の金属塩、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナ

フタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-2-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミドなどが挙げられる。これらは、単独もしくは2種以上混合して、染料前駆体の合計量100重量部に対して100~700、好ましくは150~400重量部の割合で使用される。

【0018】本発明の感熱記録媒体は、熱応答性を向上させるために感熱記録層に、熱可塑性物質を必要に応じて含有させることができる。この場合、60℃~180℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃~140℃の融点を持つものがより好ましい。

【0019】このような熱応答性を向上させるための熱可塑性物質(増感剤)としては、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ライスワックス、カルナバワックス等のワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル、m-ターフェニル等のビフェニル誘導体、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】これらの増感剤は、単独もしくは2種以上混合して使用することができる。また、十分な熱応答性を得るために、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と電子受容性の顔色剤を主成分とする感熱記録層に用いる場合には、該電子供与性染料前駆体に対して20~400重量%用いることが好ましく、さらに、30~350重量%用いることがより好ましい。

【0021】本発明における感熱記録層は、感熱記録成分を支持体上に設けることにより形成される。感熱記録成分を支持体上に設ける方法は特に限定されないが、感熱記録成分を含む塗液を塗布する方法、感熱記録成分を含むインキを印刷する方法などを用いることができる。また、感熱記録層には、必要に応じてバインダーを含有

させることもできる。感熱記録層に含有させるバインダーは特に限定されないが、感熱記録成分の発色特性に与える影響が少ないものが特に好ましく用いられる。

【0022】本発明における感熱記録層及びオーバーコート層に用いるバインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ソーダ等の水溶性樹脂。ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、オキシベンゾイルポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリアリルスルホン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩またはアンモニウム塩などの水分散性樹脂が挙げられ、これらは、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。

【0023】本発明におけるオーバーコート層に用いられるポリオレフィン系樹脂粒子としては、単一オレフィン類の単独共重合体のみばかりでなく、各種モノマーとの共重合体を使用することができる。

【0024】単独共重合体としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチレン樹脂等が挙げられるが、中でもポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂が好ましく、特に好ましいのは低密度ポリエチレン樹脂である。

【0025】各種モノマーとの共重合体のうち、好ましいものとしてエチレン-極性モノマー共重合体が挙げられる。中でも、エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸プロピル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ブチル共重合体、エチレ

ン-(メタ)アクリル酸ヘキシル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体等のエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体、エチレン-フマル酸共重合体、エチレン-クロトン酸共重合等のエチレン-エチレン性不飽和酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-酪酸ビニル共重合体、エチレン-ステアリン酸ビニル共重合体等のエチレン-ビニルエステル共重合体、或いはエチレン-スチレン共重合体等がより好ましい。更に好ましくは、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体であり、特に好ましいのはエチレン-酢酸ビニル共重合体である。エチレン-極性モノマー共重合体の分子量は、基体に塗布、乾燥された後皮膜を形成できる程度であればよい。エチレンと極性モノマーとの重量比は95/5乃至50/50である。

【0026】従来有機顔料は、熱転写記録材料としてはスティッキング、ブロッキングの防止のため、熱転写記録材料としては、非画像部の汚れ、ブロッキングの防止のために使用されているため、比較的硬い樹脂粒子が用いられている。一方、本発明に用いるポリオレフィン系樹脂粒子は、感熱記録時にはスティッキング防止のため、熱転写記録時にはインク受理性向上のために用いるものである。従って、比較的柔らかい樹脂粒子が好ましく、使用量も従来の記録媒体に比べ多く用いることが好ましい。

【0027】本発明におけるオーバーコート層に用いるポリオレフィン系樹脂粒子の平均粒径が1 $\mu$ m以下になると、感熱記録を行った場合スティッキングを起こしやすく、平均粒径が20 $\mu$ m以上になると、熱転写記録を行った場合、インクリボンとの密着性が低下するため、白抜けなどの印字障害を起こしやすくなる。従って、本発明に用いるポリオレフィン系樹脂粒子の平均粒径は、1乃至20 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは2乃至15 $\mu$ mであり、特に好ましいのは3乃至10 $\mu$ mである。

【0028】本発明におけるオーバーコート層に用いるポリオレフィン系樹脂粒子の、オーバーコート層中の固形分濃度が5重量%以下になると、塗工表面付近に存在するポリオレフィン系樹脂粒子が少なくなるため、感熱記録を行った場合スティッキングを起こしやすくなる。一方、ポリオレフィン系樹脂粒子のオーバーコート層中の固形分濃度が90重量%以上になると、バインダーによる結着力が弱く、粒子の脱落が生じやすくなり、粉ふき、熱転写インクの脱落等を起こしやすくなる。従って、本発明におけるオーバーコート層におけるポリオレフィン系樹脂粒子の固形分濃度は5乃至90重量%が好



ましく、より好ましくは10乃至80重量%であり、特に好ましいのは15乃至70重量%である。

【0029】また、本発明におけるオーバーコート層の塗工量を固形分で $3\text{ g/m}^2$ より多くなると、感熱記録を行った場合感熱発色層への熱伝達が低下するため、発色感度の低下、発色濃度の低下を引き起こす。従って、本発明におけるオーバーコート層の塗工量は、固形分で $3\text{ g/m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $2.5\text{ g/m}^2$ 以下であり、特に好ましいのは $1.5\text{ g/m}^2$ 以下である。

【0030】本発明に用いられる支持体としては、紙、各種不織布、織布、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等のプラスチックフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂をラミネートしたラミネート紙、合成紙、アルミニウム等の金属箔、ガラス等、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらは不透明、透明、半透明のいずれでもよい。地肌を白色その他の特定の色に見せるために白色顔料や有色顔料や気泡を支持体中又は表面に含有させても良い。

【0031】本発明における感熱記録層の層構成は、必要に応じて、感熱記録層と支持体の間、或いは感熱記録層とオーバーコート層との間に中間層を設けることができる。また、感熱記録層が2層以上の場合は、異なる感熱記録層の間に中間層を設けることができる。これらの場合、中間層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。更に支持体の感熱記録層が設けられている面と反対側の面にカール防止、帯電防止を目的としたバックコート層、或いは磁気記録を目的とした磁気記録層、インクジェット記録を目的としたIJ記録層等の複数の記録層を設けることができる。

【0032】本発明における感熱記録層は、発色成分を微粉砕して得られる各々の水性分散液とバインダー等を混合し、支持体上に塗布乾燥することにより得ることができる。この場合、所望により複数の発色成分を複数の層に含有させて多層構造としてもよいが、同一の層に含有させることが好ましい。

【0033】本発明の感熱記録媒体においては、レーザー光による印字を行うために、感熱記録媒体中の任意の層及び支持体に光熱変換材料を含有させることもできる。

【0034】本発明の感熱記録媒体の任意の層には、必要に応じて、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素ホルマリン樹脂などの無機および有機顔料、その他に、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カ

スターワックスなどのワックス類を、また、ジオクチルスルホニウムなどの分散剤、さらに界面活性剤、及び蛍光染料などを含有させることもできる。

【0035】また、耐光性を向上する目的で、酸化防止剤、紫外線吸収剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、及びスルフィド系酸化防止剤などが挙げられる。また、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤などの有機系紫外線吸収剤、及び酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムなどの無機系紫外線吸収剤が挙げられる。

【0036】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、以下の部は重量部であり、%は重量%を表す。

【0037】実施例1

(A1) 感熱記録層形成用塗工液の調製

黒発色染料前駆体である3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン3部を2%ポリビニルアルコール水溶液7部と共にボールミルで粉砕し、体積平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の染料前駆体分散液10部を得た。次いで、顕色剤である2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテル5部を2%ポリビニルアルコール水溶液10部と共にボールミルで粉砕し、体積平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の顕色剤分散液15部を得た。上記2種の分散液を混合し、感熱記録層形成用塗工液を調製した。

【0038】(B) 感熱塗工用紙の作製

焼成カオリン100部、50%スチレンブタジエン系ラテックス水分分散液24部、水200部の配合よりなる塗工液を、坪量 $50\text{ g/m}^2$ の上質紙に固形分塗抹量として $10\text{ g/m}^2$ になる様に塗工、乾燥して、感熱層塗工用紙を作製した。

【0039】(C1) オーバーコート層形成用塗液の調製

20%アクリル系エマルジョン45部、40%低密度ポリオレフィン分散液(三井化学製:ケミパールM200、平均粒子径 $6\text{ }\mu\text{m}$ )45部、及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉砕して得られる炭酸カルシウム分散液10部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0040】(D1) 感熱記録層の作製

(B)で作製した感熱塗工用紙に、(A1)で調製した感熱記録層形成用塗工液を固形分塗工量が $5\text{ g/m}^2$ になるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が400~500秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録層を設けた。

【0041】(D1)で設けた感熱記録層上に、(C

1) で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が $1.5 \text{ g/m}^2$ となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が $600 \sim 800$ 秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0042】実施例2

##### (A2) 感熱記録層形成用塗工液の調製

青発色染料前駆体である3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド3部を2%ポリビニルアルコール水溶液7部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の染料前駆体分散液10部を得た。次いで、顕色剤である2, 2'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ジエチルエーテル5部を2%ポリビニルアルコール水溶液10部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の顕色剤分散液15部を得た。上記2種の分散液を混合し、感熱記録層形成用塗工液を調製した。

#### 【0043】(C2) オーバーコート層形成用塗工液の調製

20%アクリル系エマルジョン45部、40%酢酸ビニル系共重合ポリオレフィン分散液(三井化学製: ケミパールV300、平均粒径 $8 \mu\text{m}$ )45部、及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる炭酸カルシウム分散液10部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

#### 【0044】(D2) 感熱記録層の作製

(B) で作製した感熱塗工用紙上に、(A2) で調製した感熱記録層形成用塗工液を固形分塗工量が $5 \text{ g/m}^2$ となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が $400 \sim 500$ 秒となるようにカレンダー処理し感熱記録層を設けた。

【0045】(D2) で設けた感熱記録層の上に、(C2) で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が $1.5 \text{ g/m}^2$ となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が $600 \sim 800$ 秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0046】実施例3

##### (C3) オーバーコート層形成用塗工液の調製

20%アクリル系エマルジョン45部と、高密度ポリエチレン樹脂粒子(住友精化製: フロービーズHE3040、平均粒径 $12 \mu\text{m}$ )18部、及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる分散液10部とを混合しオーバーコート用塗工液を調製した。

【0047】(D1) で設けた感熱記録層上に、(C3) で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が $1.5 \text{ g/m}^2$ となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が $600 \sim 800$ 秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0048】実施例4

オーバーコート層に使用するポリオレフィン系樹脂粒子を40%低分子量ポリオレフィン分散液(三井化学製: ケミパールWF640、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ )に変更した他は実施例2と同様な操作を行い、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0049】実施例5

オーバーコート層に使用するポリオレフィン系樹脂粒子をポリエチレン樹脂粒子(住友精化製: フローセンUF20、平均粒径 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ )に変更した他は実施例3と同様な操作を行い、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0050】実施例6

##### (C4) オーバーコート層形成用塗工液の調製

20%アクリル系エマルジョン95部と、低密度ポリエチレン樹脂粒子(住友精化製: フロービーズLE1080、平均粒径 $6 \mu\text{m}$ )1部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0051】(D1) で設けた感熱記録層上に、(C4) で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が $1.5 \text{ g/m}^2$ となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が $600 \sim 800$ 秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0052】実施例7

##### (C5) オーバーコート層形成用塗工液の調製

20%アクリル系エマルジョン50部と、低密度ポリエチレン樹脂粒子(住友精化製: フロービーズLE1080、平均粒径 $6 \mu\text{m}$ )90部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0053】(D1) で設けた感熱記録層上に、(C5) で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が $1.5 \text{ g/m}^2$ となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が $600 \sim 800$ 秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0054】実施例8

オーバーコート層の固形分塗工量を $3 \text{ g/m}^2$ とした他は実施例2と同様な操作を行い、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0055】比較例1

##### (C6) オーバーコート層形成用塗工液の調整

10%ポリビニルアルコール水溶液20部、ポリアクリル酸のグリオキザール変性体2部、炭酸カルシウム15部及び水60部をホモジナイザーで粉碎し、感熱記録材用オーバーコート層塗工液を調製した。

【0056】(D1) で作製した感熱記録層上に、(C6) で調製したオーバーコート層塗工液を固形分塗工量が $1.5 \text{ g/m}^2$ となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が $600 \sim 800$ 秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0057】比較例2

##### (C7) オーバーコート層形成用塗工液の調整

炭酸カルシウム50部とポリアクリル酸ソーダ0.5部

を水分散し顔料スラリーを調製した。この顔料スラリーにスチレン-アクリル系有機顔料（三井化学製：グロセール162TX）50部を加え、ポリビニルアルコール20部、スチレン-ブタジエン共重合ラテックス3部を添加して攪拌し、水で希釈して固形分濃度35%とし、熱転写記録材用のオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0058】(D1)で作製した感熱記録層上に、(C7)で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が $2\text{ g/m}^2$ となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600~800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

#### 【0059】試験1 感熱記録試験

実施例1~8および比較例1~2の感熱記録媒体に、T

DK製印字ヘッド(LH4409)付き大倉電機製感熱ファクシミリ印字試験機(TH-PMD)を用いて、印加電圧20ボルト、印加パルス2.0ミリ秒で印字を行った。印字時の、スティッキング、印字カス、印字品質を目視により観察した結果を表1に示す。

#### 【0060】試験2 熱転写記録試験

実施例1~8及び比較例1~2の感熱記録媒体の塗工面に、熱転写インクリボンをのせ、感熱記録試験と同じように印加電圧20ボルト、印加パルス0.8ミリ秒で加熱した後、インクリボンを取り除き画像の印字品質を目視により観察した。その結果を表1に示す。

#### 【0061】

【表1】

	感熱記録			熱転写記録
	印字品質	スティッキング	カス	印字品質
実施例1	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	○
実施例4	◎	○	◎	○
実施例5	◎	◎	◎	○
実施例6	◎	○	○	○
実施例7	◎	◎	○	◎
実施例8	○	◎	◎	◎
比較例1	◎	◎	◎	×
比較例2	×	×	△	△

【0062】表1中の感熱記録試験は下記の評価基準にて評価した。

##### (1) 印字品質

- ◎：ドットの再現性が極めて優れている。
- ：ドットの再現性が良好である。
- △：ドットの再現性が劣り、実用には不十分である。
- ×

##### (2) スティッキング

- ◎：印字音がなく、極めて優れている。
- ：印字音はするものの、画像への影響がない。
- △：印字音があり、画像への影響が僅かにある。

×：印字音、画像の白トビがあり実用には適さない。

##### (3) カス

- ◎：カスの付着がなく極めて優れている。
- ：カスの付着はあるが、印字への影響はない。
- △：カスの付着があり、印字への影響が僅かにある。
- ×

【0063】表1中の熱転写記録試験は、下記の評価基準にて評価した。

##### (1) 印字品質

- ◎：ドットの再現性が極めて優れている。

○：ドットの再現性が良好である。

△：ドットの再現性が劣り、実用には不十分である。

×：ドットの再現性が極めて悪く、実用には適さない。

【0064】表1から明らかなように、実施例1～2の感熱記録媒体は、オーバーコート層に低密度ポリオレフィン樹脂粒子、或いは酢酸ビニル系共重合樹脂粒子を使用しているため、印字ヘッドとのマッチング及び熱転写インクリボンとの結着性に優れており、感熱記録、熱転写記録の何れにおいても良好な結果を示した。

【0065】実施例3の高密度ポリオレフィン樹脂粒子を使用した場合、熱転写記録を行うと低密度ポリオレフィン樹脂に比べ粒子が堅いため、熱転写インクリボンとの密着性が低下し印字品質が若干低下する結果となったが、実用上問題ないレベルであった。

【0066】実施例4のオーバーコート層に使用するポリオレフィン系樹脂粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ の場合、印字ヘッドとの密着性が高くなるため、感熱記録を行うと印字音が発生するが、カスの付着は認められず、画像には影響がなく実用上問題ないレベルであった。一方、実施例5のオーバーコート層に使用するポリオレフィン系樹脂粒子の平均粒径が $20\sim 30\mu\text{m}$ の場合、熱転写インクリボンとの密着性が低下するため、熱転写記録の印字品質が若干低下したがドットの再現性は良好であり実用上問題なかった。

【0067】実施例6のオーバーコート層におけるポリオレフィン系樹脂粒子の固形分濃度が5重量%の場合、印字ヘッドとの密着性が高くなるため、感熱記録を行うと印字音の発生、カスの付着が生じるが、画像への影響はなく実用上問題なかった。また、熱転写記録を行った場合、ポリオレフィン樹脂粒子が少ないため熱転写インクリボンとの密着性は向上するものの、結着力が低下し印字濃度が若干低くなったが、実用上問題ないレベルであった。

【0068】一方、実施例7のオーバーコート層におけるポリオレフィン系樹脂粒子の固形分濃度が90重量%

の場合、感熱記録を行うと僅かながら印字カスの発生が認められたが、画像への影響はなく実用上問題なかった。

【0069】実施例8のオーバーコート層の固形分塗工量が $3\text{g}/\text{m}^2$ の場合、感熱記録を行うと、感熱記録層への熱伝達が低下するため印字品質が若干低下したが実用上問題なかった。

【0070】上述したように、オーバーコート層にポリオレフィン系樹脂粒子を用いた感熱記録媒体は、感熱記録、熱転写記録の両方の記録特性に優れており、単一の記録媒体で異なる記録方式に対応することができる。

【0071】一方、比較例1では、感熱記録材用のオーバーコート層を設けているため、感熱記録試験においては良好な結果を示すが、熱転写記録試験においては、熱転写インク受理性が乏しく実用には適さない結果となった。

【0072】比較例2では、熱転写受像材用のオーバーコート層を設けているため、感熱記録時にカス及びスティッキングが発生し、印字の白トビが起り実用的でない結果となった。一方、熱転写記録時ではオーバーコート層の塗工量が少ないため十分な熱転写インク受理性が得られず、細線部分の印字カケを生じた。従って、オーバーコート層の塗工量を増加させれば熱転写記録特性は実用上支障無いレベルにすることができる。しかし、この場合感熱記録時には感度低下、スティッキング及び印字カスが増加する。つまり、熱転写受像材用のオーバーコート層の塗工量の増減だけでは、感熱記録、熱転写記録の両方の特性を満足させることはできない。

【0073】

【発明の効果】本発明の感熱記録媒体は、感熱記録時において、スティッキング、印字カス等を生じることなく記録することができ、しかもドットの再現性に極めて優れている。また、熱転写記録においても、インク受理性が良くドットの再現性に極めて優れている。